



1505

FEB 20 1997
US 12001-2+3
RECEIVED

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re patent application of

G. Morini et al.

Serial No. 08/603,497

Filed February 20, 1996

For 1,3-DIETHERS AND COMPONENTS AND
CATALYSTS FOR THE POLYMERIZA-
TION OF OLEFINS, CONTAINING SAID
DIETHERS

)
)
)
)
) Art Unit 1505
)
) Examiner E. Smith
)
)
)
)

#18

Commissioner of Patents and Trademarks
Washington, D.C. 20231

Sir:


SUBMITTAL OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY PAPERS

Herewith submitted is a certified copy of the Italian patent applications for which priority is claimed, namely, Italian patent application numbers MI 95 A 000316, MI 95 A 00317 and MI 95 A 00318, all filed February 21, 1995 and, attached thereto, certified translations thereof. Filing of these documents are requested.

Respectfully submitted,

G. MORINI ET AL.

By


Joanne L. Horn

Registration No. 30,392
Attorney for Applicant

P. O. Box 15439
Wilmington, Delaware 19850-5439
February 6, 1997

Attorney's Telephone No.:
302-996-6154

BEST AVAILABLE COPY



MINISTERO DELL'INDUSTRIA, DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO
DIREZIONE GENERALE DELLA PRODUZIONE INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI



Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per

N. ~~MI~~95 A 000316

INV. IND.

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito*

**CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT**

26 FEB. 1996

Ro

IL DIRETTORE DELLA DIVISIONE

D.ssa Maria Luisa FOCA

Maria Luisa Foca

AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

MODULO A

marca
da
bollo

UFFICIO CENTRALE BREVETTI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

A. RICHIEDENTE (I)

HM 5270

N.6

1) Denominazione **HIMONT INCORPORATED**Residenza **Wilmington, Delaware, U.S.A.** codice

2) Denominazione

Residenza codice

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.C.B.

cognome nome **Gaverini Gaetano** cod. fiscaledenominazione studio di appartenenza **Himont Italia S.r.l.**via **Risellini** n. **19** città **Milano** cap **20124** (prov) **MI**

C. DOMICILIO ELETTIVO DESTINATARIO

via n. città cap (prov)

D. TITOLO

classe proposta (sez/ci/sci)

gruppo/sottogruppo

"DIETARI UTILIZZABILI NELLA PREPARAZIONE DI CATALIZZATORI ZIEGLER-NATTA"ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: SI ☐ NO ☒

SE-ISTANZA: DATA

N° PROTOCOLLO

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1)

2)

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

(allegati
cfr)

SCIOGLIMENTO RISERVE

N° Protocollo

1)

2)

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) ☒ PROV n. pag. **26** riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)Doc. 2) ☐ PROV n. tav. **1** disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)Doc. 3) ☒ RIS lettera d'incarico, ~~presente e conforme ai procedimenti generali~~Doc. 4) ☒ RIS designazione inventoreDoc. 5) ☐ RIS documenti di priorità con traduzione in italianoDoc. 6) ☐ RIS autorizzazione o atto di cessioneDoc. 7) ☐ nominativo completo del richiedente8) attestati di versamento, totale lire **5657000=** obbligatorio

9) marche da bollo per attestato di brevetto di lire obbligatorio

COMPILATO IL **21/02/1995**

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE (I)

Dr. Gaetano GaveriniCONTINUA SI/NO ☒DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO ☒UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI **Milano**codice **15**VERBALE DI DEPOSITO NUMERO DI DOMANDA **MI 95/A 000316**

Reg.A

L'anno millenovecento **novantacinque**, il giorno **ventuno**, del mese di **febbraio**il(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n. **00** fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraprioritato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

timbro
dell'Ufficio

L'UFFICIALE ROGANTE

CORTONESI MAURIZIO

NUMERO DOMANDA

REG. A

DATA DI DEPOSITO

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

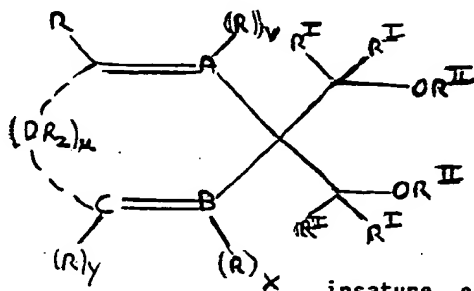
HM 5270

D. TITOLO

"DIETERI UTILIZZABILI NELLA PREPARAZIONE DI CATALIZZATORI ZIEGLER-NATTA."

L. RIASSUNTO

Dieteri, utilizzabili nella preparazione dei catalizzatori Ziegler-Natta, aventi formula:



dove A, B, C e D sono atomi di carbonio o eteroatomi, v, x e y sono 0 o 1; u e z sono 0 o 1 o 2; i radicali R e R^I, uguali o differenti, rappresentano H; alogeni; radicali alchilici, lineari o ramificati; cicloalchilici; arilici; alchilarilici e arilalchilici; i radicali R^{II}, uguali o differenti, rappresentano radicali alchilici, lineari o ramificati; cicloalchilici; arilici; alchilarilici e arilalchilici; almeno due radicali R possono essere legati fra loro per formare strutture cicliche condensate sature o eventualmente sostituite con radicali R^{III} scelti tra alogeni; radicioalchilici; arilici; arilalchilici e alchilarilici; detti tenenti almeno un eteroatomo.

M. DISEGNO



Descrizione dell'invenzione industriale avente per titolo:

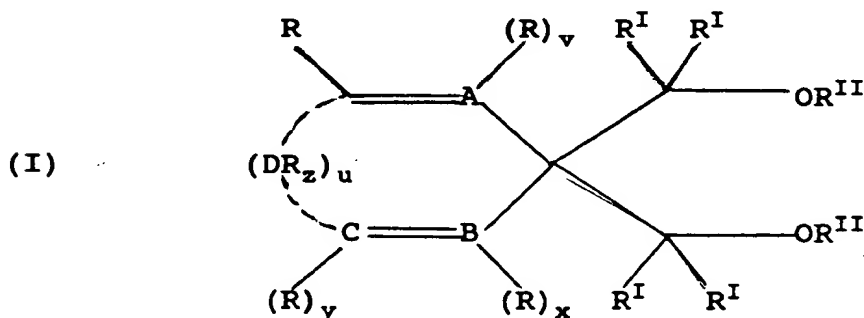
"DIETERI UTILIZZABILI NELLA PREPARAZIONE DI CATALIZZATORI ZIEGLER-NATTA"

a nome di HIMONT INCORPORATED di nazionalità statunitense, con sede in 2801 Centerville Road - New Castle County - Delaware, U.S.A.

La presente invenzione riguarda una nuova classe di dieteri e un nuovo procedimento per la loro sintesi.

I dieteri della presente invenzione sono particolarmente utili nella preparazione di catalizzatori Ziegler-Natta, ai quali conferiscono prestazioni superiori, in termini di bilancio di attività e stereospecificità nella (co)polimerizzazione delle olefine, a quelle ottenibili con gli eteri noti nella tecnica. Per olefine si intendono in particolare i composti $\text{CH}_2=\text{CHR}$, in cui R è idrogeno un radicale alchilico $\text{C}_1\text{-C}_6$ o arilico.

I dieteri della presente invenzione hanno la seguente formula generale (I)



dove A, B, C e D sono atomi di carbonio o eteroatomi scelti nel

GA

FIDUCIA ITALIA S.r.l.

gruppo consistente di N, O e S; v, x e y sono 0 o 1; u e z sono 0 o 1 o 2;

a condizione che quando $u=0$:

- i) A, B e C siano atomi di carbonio e v, x e y siano uguali a 1; oppure
- ii) A sia un atomo di azoto, B e C siano atomi di carbonio, v si uguale a 0 e x e y siano uguali a 1; oppure
- iii) A e B siano atomi di azoto, C sia un atomo di carbonio, v e x siano uguali a 0 e y sia uguale a 1; oppure
- iv) A e B siano atomi di carbonio, C sia un atomo di azoto, v e x siano uguali a 1 e y sia uguale a 0;

quando $u=1$:

- 1) A, B, C e D siano atomi di carbonio, v, x e y siano uguali a 1 e z sia uguale a 2; oppure
- 2) A e B siano atomi di carbonio, C sia un atomo di azoto, D sia un atomo di ossigeno, v e x sono uguali a 1, y e z siano uguali a 0; oppure
- 3) A, B e C siano atomi di carbonio, D sia un atomo di ossigeno, azoto, zolfo o silicio, v, x e y siano uguali a 1 e z è uguale a 0 quando D è un atomo di ossigeno o zolfo, uguale a 1 quando D è un atomo di azoto e uguale a 2 quando D è un atomo di silicio;

quando $u=2$

A, B e C siano atomi di carbonio, D rappresenti due atomi di carbonio legati tra loro da un singolo o doppio lega-

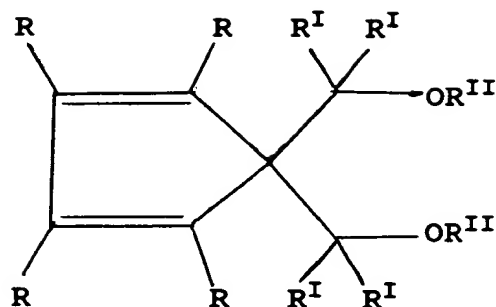
me, v, x e y siano uguali a 1 e z sia uguale a 1 quando la coppia di atomi di carbonio D è legata da un doppio legame e uguale a 2 quando la stessa è legata da un legame singolo;

i radicali R e R^I uguali o differenti, sono scelti nel gruppo consistente di idrogeno; alogeni, preferibilmente Cl e F; radicali alchilici, lineari o ramificati C_1-C_{20} ; cicloalchilici C_3-C_{20} ; arilici C_6-C_{20} ; alchilarilici e arilalchilici C_7-C_{20} ; i radicali R^{II} , uguali o differenti, sono scelti nel gruppo consistente di radicali alchilici, lineari o ramificati, C_1-C_{20} ; cicloalchilici C_3-C_{20} ; arilici C_6-C_{20} ; alchilarilici e arilalchilici C_7-C_{20} , e due o più dei radicali R possono essere legati fra loro per formare strutture cicliche condensate sature o insature, eventualmente sostituite con radicali R^{III} scelti nel gruppo consistente di alogeni, preferibilmente Cl e F; radicali alchilici, lineari o ramificati, C_1-C_{20} ; cicloalchilici C_3-C_{20} ; arilici C_6-C_{20} ; arilalchilici e alchilarilici C_7-C_{20} ; detti radicali da R a R^{III} eventualmente contenenti uno o più eteroatomi in sostituzione di atomi di carbonio, idrogeno o entrambi.

Gli eteroatomi eventualmente presenti nei radicali da R a R^{III} sono preferibilmente scelti nel gruppo consistente di N, O, S, P, Si e alogeni, in particolare Cl e F.

Una classe più ristretta dei composti di formula (I) è costituita dai composti di formula:

(II)



dove i radicali da R a R^{II} hanno il significato precedentemente definito per la formula (I), compresi i casi preferiti.

In particolare due o più dei radicali R possono essere legati tra di loro a formare una o più strutture cicliche condensate, preferibilmente benzeniche, eventualmente sostituite da radicali R^{III} , aventi il significato precedentemente definito per la formula (I).

Esempi specifici di composti compresi nella formula (II) sono:

- 1,1-bis(metossimetil)-ciclopentadiene;
- 1,1-bis(metossimetil)-2,3,4,5-tetrametilcilopentadiene;
- 1,1-bis(metossimetil)-2,3,4,5-tetrafenilcilopentadiene;
- 1,1-bis(metossimetil)-2,3,4,5-tetrafluorociclopentadiene;
- 1,1-bis(metossimetil)-3,4-diciclopentilcilopentadiene;
- 1,1-bis(metossimetil) indene;
- 1,1-bis(metossimetil)-2,3-dimetilindene;
- 1,1-bis(metossimetil)-4,5,6,7-tetraidroindene;
- 1,1-bis(metossimetil)-2,3,6,7-tetrafluoroindene;
- 1,1-bis(metossimetil)-4,7-dimetilindene;
- 1,1-bis(metossimetil)-3,6-dimetilindene;



GA

1,1-bis(metossimetil)-4-fenilindene;
 1,1-bis(metossimetil)-4-fenil-2-metilindene;
 1,1-bis(metossimetil)-4-cicloesilindene;
 1,1-bis(metossimetil)-7-(3,3',3"-trifluoropropil)indene;
 1,1-bis(metossimetil)-7-trimetilsililindene;
 1,1-bis(metossimetil)-7-trifluorometilindene;
 1,1-bis(metossimetil)-4,7-dimetil-4,5,6,7-tetraidroindene;
 1,1-bis(metossimetil)-7-metilindene;
 1,1-bis(metossimetil)-7-ciclopentilindene;
 1,1-bis(metossimetil)-7-isopropilindene;
 1,1-bis(metossimetil)-7-cicloesilindene;
 1,1-bis(metossimetil)-7-t-butilindene;
 1,1-bis(metossimetil)-7-t-butil-2-metilindene;
 1,1-bis(metossimetil)-7-fenilindene;
 1,1-bis(metossimetil)-2-fenilindene;
 1,1-bis(metossimetil)-1H-benz[e]indene;
 1,1-bis(metossimetil)-1H-2-metilbenz[e]indene;
 9,9-bis(metossimetil)fluorene;
 9,9-bis(metossimetil)-2,3,6,7-tetrametilfluorene;
 9,9-bis(metossimetil)-2,3,4,5,6,7-esafuorofluorene;
 9,9-bis(metossimetil)-2,3-benzofluorene;
 9,9-bis(metossimetil)-2,3,6,7-dibenzofluorene;
 9,9-bis(metossimetil)-2,7-diisopropilfluorene;
 9,9-bis(metossimetil)-1,8-diclorofluorene;
 9,9-bis(metossimetil)-2,7-diciclopentilfluorene;

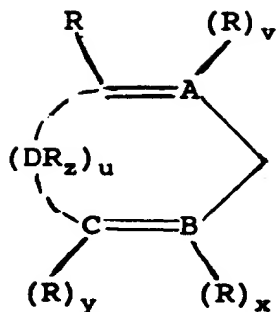
9,9-bis(metossimetil)-1,8-difluorofluorene;
 9,9-bis(metossimetil)-1,2,3,4-tetraidrofluorene;
 9,9-bis(metossimetil)-1,2,3,4,5,6,7,8-ottaidrofluorene;
 9,9-bis(metossimetil)-4-t-butilfluorene;
 1,1-bis(1'-butossietil)-ciclopentadiene;
 1,1-bis(1'-isopropossi-n-propil)ciclopentadiene;
 1-metossimetil-1-(1'-metossietil)-2,3,4,5-tetrametilciclopenta-
 diene;
 1,1-bis(α -metossilbenzil)indene;
 1,1-bis(fenossimetil)indene;
 1,1-bis(1'-metossietil)-5,6-dicloroindene;
 1,1-bis(fenossimetil)-3,6-dicicloesilindene;
 1-metossimetil-1-(1'-metossietil)-7-t-butilindene;
 1,1-bis[2-(2'-metossipropil)]-2-metilindene;
 3,3-bis(metossimetil)-3H-2-metilbenz[e]indene;
 9,9-bis(α -metossibenzil)fluorene;
 9,9-bis(1'-isopropossi-n-butyl)-4,5-difenilfluorene;
 9,9-bis(1'-metossietil)fluorene;
 9-metossimetil-9-(1'-metossietil)-2,3,6,7-tetrafluorofluorene;
 9-metossimetil-9-pentossimetilfluorene;
 9-metossimetil-9-etossimetilfluorene;
 9-metossimetil-9-(1'-metossietil)-fluorene;
 9-metossimetil-9-[2-(2-metossipropil)]-fluorene;
 5,5-bis(metossimetil)-1,5-pirindina;
 5,5-bis(metossimetil)-6,7-dimetil-1,5-pirindina.

Altri esempi di 1,3-dieteri compresi nella formula (I) sono:

1,1-bis(metossimetil)-2,5-cicloesadiene;
 1,1-bis(metossimetil)benzofenone;
 4,4-bis(metossimetil)-4H-ciclopenta[d,e,f]fenantrene;
 9,9-bis(metossimetil)-9,10-diidroantracene;
 7,7-bis(metossimetil)-7H-benz[d,e]antracene;
 4,4-bis(metossimetil)-1-fenil-1,4-diidronaftalene;
 5,5-bis(metossimetil)-1,3,6-cicloheptatriene;
 5,5-bis(metossimetil)-10,11-diidro-5H-dibenzo[a,d]cicloheptene;
 5,5-bis(metossimetil)-5H-dibenzo[a,d]cicloheptene;
 9,9-bis(metossimetil)xantene;
 9,9-bis(metossimetil)-2,3,6,7-tetrametilxantene;
 9,9-bis(1'-metossiisobutil)tioxantene;
 4,4-bis(metossimetil)-1,4-pirano;
 9,9-bis(metossimetil)-N-t-butil-9,10-diidroacridina;
 4,4-bis(metossimetil)-1,4 cromene;
 4,4-bis(metossimetil)-1,2,4-ossazina;
 1,1-bis(metossimetil)benzo-2,3,1-ossazina;
 2,2-bis(metossimetil)-3,4,5-trifluoroisopirrolone;
 4,4-bis(1'-metossietil)benzo-N-fenil-1,4-diidropiridina.

I dieteri della presente invenzione possono essere sintetizzati per varie vie. Una di queste consiste nel fare reagire in presenza di una base un composto avente la seguente formula:

GA



in cui $u, v, x, y, z, A, B, C, D$ e i radicali R hanno tutti lo stesso significato indicato per la formula generale (I), con composti $XC(R^I)_2-OR^{II}$, in cui X rappresenta Cl, Br e I , e R^I e R^{II} hanno lo stesso significato indicato per la formula generale (I). Questa via di sintesi però presenta l'inconveniente di non fornire alte rese.

I dieteri della presente invenzione possono anche essere sintetizzati dai corrispondenti dioli tramite una reazione di eterificazione, come descritto, ad esempio, nelle domande di brevetto europeo EP-A-361.493 ed EP-A-487.035, entrambe a nome della Richiedente. La reazione di eterificazione descritta in detti documenti prevede che un diolo, o il corrispondente alcolato alcalino, venga fatto reagire in un opportuno solvente organico con un composto $R^{II}X$ o un composto $(R^{II})_2SO_4$, in cui R^{II} ha lo stesso significato indicato per la formula generale (I) e X sta per $Cl, Br, I, CH_3SO_3, C_6H_5-SO_3$, o $p-CH_3-C_6H_4-SO_3$, in presenza di una base. Secondo gli esempi di tali documenti detta reazione di eterificazione viene effettuata miscelando in un solvente organico il diolo, o il corrispondente alcolato alcalino, con la base e aggiungendo successivamente il composto

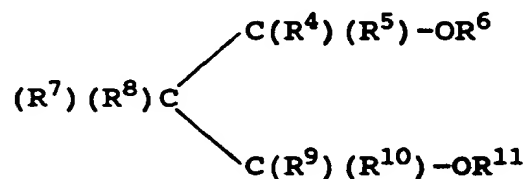


$R^{II}X$ o $(R^{II})_2SO_4$. Eventualmente si esegue un'ulteriore aggiunta di base e di composto $R^{II}X$ o $(R^{II})_2SO_4$.

Tale reazione dà rese che non superano l'80% e in alcuni casi richiede tempi lunghi di sintesi.

E' stato ora trovato un processo di sintesi che permette l'ottenimento dei dieteri della presente invenzione con più alte rese di eterificazione. Anche il tempo di reazione necessario per la reazione di eterificazione risulta diminuito. Detto processo risulta pure essere adatto alla sintesi dei propan-1,3-dieteri descritti nella suddetta domanda di brevetto europeo EP-A-361.493.

Un ulteriore oggetto della presente invenzione è pertanto un processo di sintesi di dieteri di formula generale (III)



in cui i radicali R^7 e R^8 , uguali o differenti tra loro, rappresentano idrogeno o alchili C_1-C_{20} lineari o ramificati, cicloalchili C_3-C_{20} , arili C_6-C_{20} , alchilarili C_7-C_{20} o arilalchili C_7-C_{20} ; i radicali R^4 , R^5 , R^9 e R^{10} , uguali o differenti tra loro, hanno gli stessi significati dei radicali R^7 e R^8 ; i radicali R^6 e R^{11} hanno gli stessi significati dei radicali R^7 e R^8 ad eccezione dell'idrogeno; inoltre due o più radicali da R^4 a R^{10} possono essere legati per formare una struttura ciclica; detti radicali da R^4 a R^{11} eventualmente contenenti

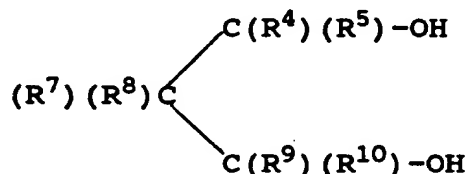
Q

MONOMI ITALIA s.r.l.

uno o più eteroatomi, in sostituzione di uno o più atomi di carbonio o idrogeno o entrambi, scelti tra N, O, S, P, Si e alogeni, preferibilmente Cl e F.

Tale processo comprende le seguenti fasi:

a) miscelazione di un diolo di formula generale (IV)



dove i radicali da R⁴ a R¹⁰ hanno tutti lo stesso significato indicato per la formula generale (III), con un composto scelto tra composti di formula generale (V) R⁶X o di formula generale (VI) R¹¹X, in cui X rappresenta Cl, Br, I, CH₃SO₃, C₆H₅-SO₃ o p-CH₃-C₆H₄-SO₃ o di formula generale (VII) (R⁶)₂SO_n o di formula generale (VIII) (R¹¹)₂SO_n, in cui R⁶ ed R¹¹ hanno i significati menzionati per la formula generale (III) ed n è 3 o 4, o miscele dei suddetti composti, in un solvente sostanzialmente non reattivo verso i reagenti; e successivamente,

b) aggiunta di una base che sia sostanzialmente inerte verso i composti da (V) a (VIII) e che sia in grado di formare il derivato alcolato dal corrispondente diolo (IV).

Preferibilmente le suddette basi sono scelte fra le basi di metalli alcalini. Esempi di basi utilizzabili nel processo della presente invenzione sono l'idruro di sodio e idrossido di sodio. Nel caso specifico dell'uso dell'idrossido di sodio

GA

MIMONT ITALIA s.r.l.

è preferito impiegare dimetil solfossido come solvente.

Preferibilmente la base è aggiunta gradualmente. Ad esempio si può introdurre la base in un arco di tempo variante da 10 minuti a 4 ore.

Esempi di solventi adatti all'impiego nel processo della presente invenzione sono tetraidrofurano, dimetil solfossido, etere etilico, idrocarburi alifatici, come pentano, eptano, esano, o aromatici, come toluene e benzene, e dimetilformammide.

Particolari condizioni operative, quali la temperatura e la pressione, non sono cruciali per lo svolgimento della reazione; indicativamente la temperatura può variare fra 0° e 100°C e si può operare a pressione ambiente.

E' preferibile effettuare la suddetta reazione impiegando quantità di componenti da (V) a (VIII) in eccesso rispetto al diolo (IV). In particolare, il rapporto molare diolo/composti (V)-(VIII) è preferibilmente compreso tra 1:3 e 1:15.

Esempi di sintesi di dioli di formula (IV) sono già noti in letteratura; ad esempio processi di sintesi sono descritti nella domande di brevetto europeo EP-A-361.493 e EP-A-487.035, entrambe a nome della Richiedente.

I corrispondenti dioli dei dieteri di formula (I) possono essere preparati secondo vari processi di sintesi noti, quali, per esempio, per condensazione aldolica dei corrispondenti composti ciclici insaturi, come fluorene, indene, ciclopentadiene, con opportune aldeidi (vedi Acta Chemica Scandinavica 21, 1967,

G

pp. 718-720, ad esempio).

Esempi di dioli specifici dei corrispondenti dieteri di formula (I) e le loro relative sintesi sono già descritti in letteratura. Ad esempio sono già noti il 9,9-bis(idrossimetil)fluorene (vedi Acta Chemica Scandinavica 21, 1967, pp. 718-720), il 9-idrossimetil-9-(α -metil)idrossimetilfluorene (vedi Chemical Abstract, CAS number: 101168-93-8), il 9-(α -metil)idrossimetil-9-(α' -metil)idrossimetilfluorene (vedi Beilstein, numero di registrazione: 101594-61-0) e 9-(α -fenil)idrossimetil-9-(α' -fenil)idrossimetilfluorene (vedi Beilstein, numero di registrazione: 103210-68-0).

I seguenti esempi sono forniti a scopo illustrativo, ma non limitativo, della presente invenzione.

Sintesi del 9,9-bis(idrossimetil)fluorene

In un pallone da 500 mL in ambiente anidro si introducono nell'ordine: 100 mL di dimetil solfossido (DMSO) distillato su CaH, 8 g di paraformaldeide (anidrificata a temperatura ambiente e a pressione di 2 torr per 8 ore) e 1,4 g di etilato sodico sciolto in 6 mL di etanolo.

Dopo aver raffreddato la sospensione con bagno di ghiaccio (la temperatura di fusione della miscela DMSO/EtOH è di 13°C), mantenendo in agitazione la sospensione, si aggiungono nell'arco di 30 secondi 100 mL di una soluzione di 16 g di fluorene in DMSO.

Dopo 3 minuti dall'inizio dell'aggiunta della soluzione



GA

di fluorene in DMSO si spegne la reazione con 1,5 mL di HCl al 37% e poi si diluisce con 400 mL di acqua.

Si satura la miscela con NaCl e si estrae il 9,9-bis(idrossimetil)fluorene con acetato di etile, poi si anidrifica la fase organica con Na_2SO_4 anidro e si evapora il solvente. Dopo cristallizzazione da toluene si ottengono 15,2 g di prodotto (resa: 70%).

Lo spettro $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 , a 200 MHz e usando TMS come standard interno, dà i seguenti segnali:

| | | |
|-----------|------------|------------------|
| 7,77 ppm, | doppietto, | 2H aromatici |
| 7,62 ppm, | doppietto, | 2H aromatici |
| 7,41 ppm, | tripletto, | 2H aromatici |
| 7,32 ppm, | tripletto, | 2H aromatici |
| 3,99 ppm, | doppietto, | 4H CH_2 |
| 0,25 ppm, | tripletto, | 2H OH. |

Esempio 1

Sintesi del 9,9-bis(metossimetil)fluorene

In un pallone da 100 mL si immettono in ambiente d'azoto nell'ordine: 30 mL di tetraidrofurano (THF), 11,3 g di 9,9-bis(idrossimetil)fluorene e 31,1 mL di CH_3I .

Mantenendo l'agitazione e operando a temperatura ambiente, si aggiungono nell'arco di 2 ore e 30 minuti 4 g di NaH al 60% in peso in olio minerale e poi si lascia reagire ancora per 1 ora e 30 minuti.

Mediante distillazione si recupera il CH_3I non reagito e

si diluisce il grezzo con 100 mL di acqua; si filtra il solido surnatante e lo si essicca sotto vuoto a 40°C. Dopo cristallizzazione da etanolo si ottengono 11,3 g di prodotto (resa: 90%).

Lo spettro $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 , a 200 MHz e usando TMS come standard interno, dà i seguenti segnali:

| | | |
|-----------|-------------|--------------------|
| 7,75 ppm, | doppietto, | 2H aromatici |
| 7,65 ppm, | doppietto, | 2H aromatici |
| 7,39 ppm, | tripletto, | 2H aromatici |
| 7,29 ppm, | tripletto, | 2H aromatici |
| 3,64 ppm, | singoletto, | 4H CH_2 |
| 3,35 ppm, | singoletto, | 6H CH_3 . |

Esempio 1 di confronto

Sintesi del 9,9-bis(metossimetil)fluorene

In un pallone da 250 mL si introducono 36 mL di NaOH al 50% in acqua, 84 mL di toluene, 9,6 g di 9,9-bis(idrossimetil)fluorene e 0,24 g di tetrabutylammonio idrogeno solfato.

Dopo riscaldamento a 40°C, si gocciolano 8 mL di CH_3I nell'arco di 1 ora; al termine del gocciolamento si lascia reagire a 40°C per 6 ore.

Si raffredda a temperatura ambiente, si diluisce con 40 mL di acqua e poi si separa la fase organica. Si estrae la fase acquosa con toluene, poi si anidrificano le soluzioni tolueniche riunite con Na_2SO_4 anidro e si evapora il solvente. Dopo cristallizzazione da etanolo si ottengono 3 g di prodotto (resa: 28%).

G

Esempio 2 di confrontoSintesi del 9,9-bis(metossimetil)fluorene

In un pallone da 250 mL si introducono in ambiente anidro 100 mL di THF e 10 g di 9,9-bis(idrossimetil)fluorene. A piccole porzioni, operando a temperatura ambiente, si aggiungono 1,8 g di NaH al 60% in peso in olio minerale, nell'arco di 30 minuti, e, immediatamente dopo, si gocciolano 2,3 mL di CH_3I nell'arco di 30 minuti. Si lascia reagire la soluzione per 3 ore.

Quindi si effettua una seconda aggiunta di 1,8 g di NaH e di 2,3 mL di CH_3I con le stesse modalità descritte in precedenza. Dopo 3 ore di reazione si diluisce con 300 mL di acqua e quindi si separa il solido surnatante e lo si cristallizza. Si ottengono 5,6 g di prodotto (resa: 50%).

Esempio di polimerizzazione

In un reattore cilindrico in vetro di capacità di 500 mL, munito di setto filtrante, si introducono a 0°C 225 mL di TiCl_4 e, mantenendo l'agitazione, nell'arco di 15 minuti, 10,1 g (54 mmoli) di $\text{MgCl}_2 \cdot 2,1\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ microsferoidale, ottenuto come di seguito descritto.

Al termine dell'aggiunta si innalza la temperatura a 70°C e si introducono 9 mmoli di 9,9-bis(idrossimetil)fluorene. La temperatura viene aumentata a 100°C e, dopo 2 ore, si allontana il TiCl_4 per filtrazione. Si aggiungono altri 200 mL di TiCl_4 e 9 mmoli di 9,9-bis(idrossimetil)fluorene; dopo 1 ora a 120°C

GA

HIMONT ITALIA S.R.L.

si filtra nuovamente e si aggiungono altri 200 mL di $TiCl_4$, proseguendo il trattamento a $120^\circ C$ ancora per un'altra ora. Infine si filtra e si lava a $60^\circ C$ con n-eptano fino a scomparsa degli ioni cloro nel filtrato. Il componente solido catalitico così ottenuto contiene 3,5% in peso di Ti e 16,2% in peso di 9,9-bis(idrossimetil)fluorene.

L'addotto $MgCl_2 \cdot 2,1C_2H_5OH$ in forma microsferoidale viene preparato come segue. 48 g di $MgCl_2$ anidro, 77 g di C_2H_5OH anidro e 830 mL di kerosene vengono caricati, in flusso di gas inerte e a temperatura ambiente, in un'autoclave da 2 L munita di agitatore a turbina e tubo pescante. Si scalda a $120^\circ C$ mantenendo l'agitazione e si forma l'addotto tra $MgCl_2$ e l'alcool che fonde e resta miscelato al disperdente. All'interno della autoclave viene mantenuta una pressione di azoto di 15 atmosfere. Il tubo pescante dell'autoclave è riscaldato e ha un diametro interno di 1 mm e lunghezza di 3 metri tra gli estremi della camicia riscaldante.

Si fa quindi fluire la miscela lungo il tubo ad una velocità di circa 7 m/sec.

All'uscita del tubo viene raccolta la dispersione in un pallone agitato di capacità 5 L, contenente 2,5 L di kerosene, raffreddato esternamente con una camicia mantenuta alla temperatura iniziale di $-40^\circ C$.

La temperatura finale dell'emulsione è di $0^\circ C$.

Il prodotto solido sferulizzato che costituiva la fase di-



Q

spersa dell'emulsione viene separato per decantazione e filtrazione, lavato con eptano ed essiccato.

Tutte queste operazioni vengono effettuate in atmosfera di gas inerte.

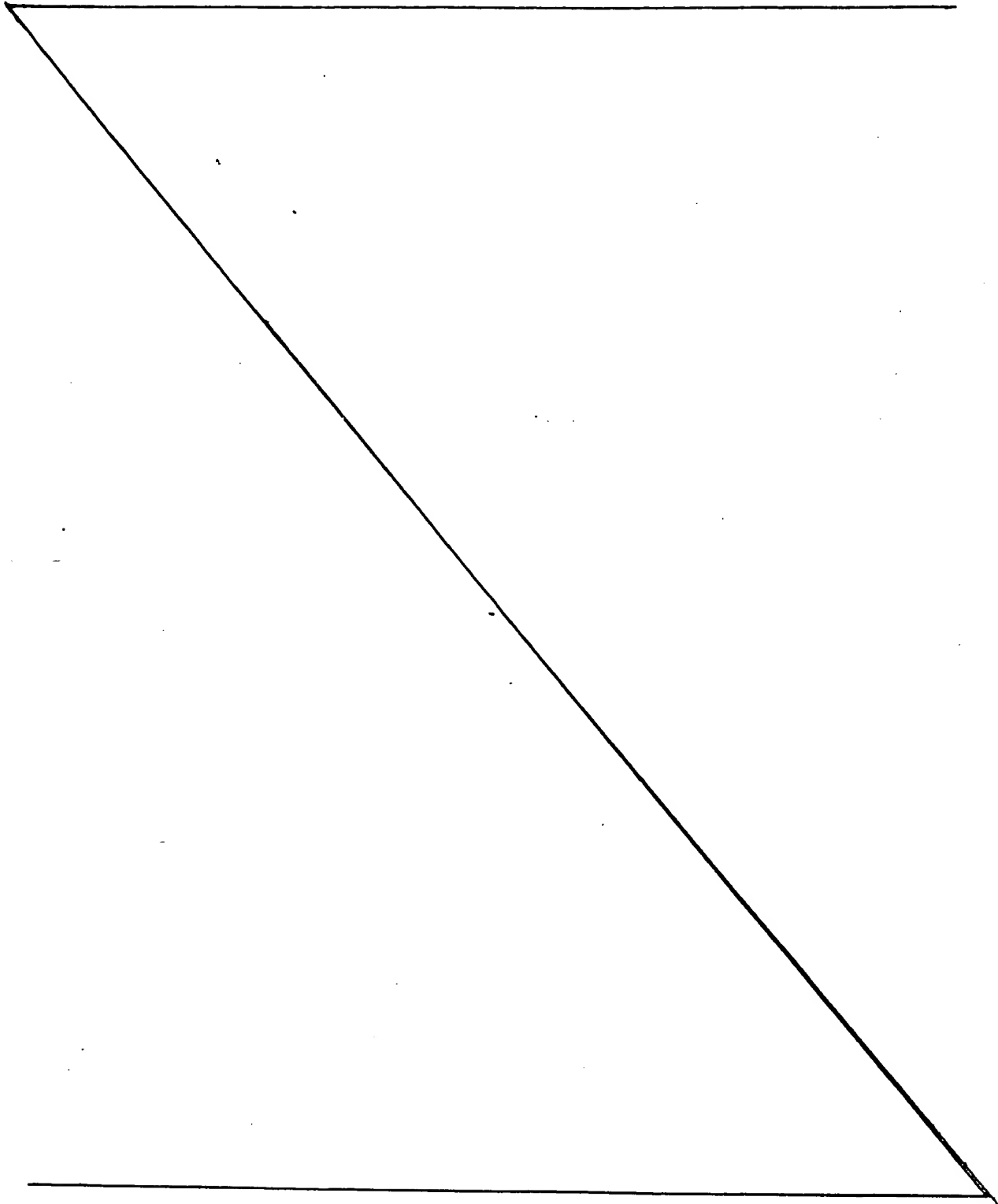
Si ottengono 130 g di $MgCl_2 \cdot 3C_2H_5OH$ sotto forma di particelle solide sferiche di diametro massimo inferiore o uguale a 50 micron.

Il prodotto così ottenuto viene poi dealcolato a temperature crescenti gradualmente da 50° a $100^\circ C$ in corrente di azoto fino a portare il contenuto di alcool a 2,1 moli per mole di $MgCl_2$.

In un'autoclave della capacità di 4 L, previamente bonificata con propene gassoso a $70^\circ C$ per 1 ora, vengono introdotti a temperatura ambiente ed in corrente di propene, 70 mL di n-esano anidro contenente 7 mmoli di alluminio trietile e 4 mg del componente catalitico solido preparato come sopra descritto. Si chiude l'autoclave, si introducono 1,7 NL di idrogeno e 1,2 kg di propene liquido; si avvia l'agitazione ed, in 5 minuti, si innalza la temperatura a $70^\circ C$. Dopo 2 ore a $70^\circ C$, si interrompe l'agitazione, si allontana il monomero non polimerizzato e si raffredda a temperatura ambiente.

Dall'autoclave si scaricano 380 g di polipropilene avente una frazione insolubile in xilene a $25^\circ C$ pari a 97,7% e un melt index, misurato secondo la norma ASTM-D 1238, condizione L, di 4,5 g/10 min.

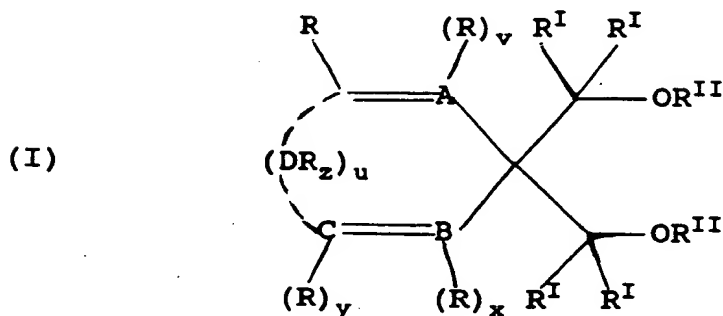
95000 g_{polipropilene}/g_{componente catalico solido} risulta essere
la resa di polimero.



CH

Rivendicazioni

1) Un dietero avente formula generale (I)



dove A, B, C e D sono atomi di carbonio o eteroatomi scelti nel gruppo consistente di N, O e S; v, x e y sono 0 o 1; u e z sono 0 o 1 o 2;

a condizione che quando $u=0$:

- i) A, B e C sono atomi di carbonio e v, x e y sono uguali a 1; oppure
- ii) A è un atomo di azoto, B e C sono atomi di carbonio, v è uguale a 0 e x e y sono uguali a 1; oppure
- iii) A e B sono atomi di azoto, C è un atomo di carbonio, v e x sono uguali a 0 e y è uguale a 1; oppure
- iv) A e B sono atomi di carbonio, C è un atomo di azoto, v e x sono uguali a 1 e y è uguale a 0;

quando $u=1$:

- 1) A, B, C e D sono atomi di carbonio, v, x e y sono uguali a 1 e z è uguale a 2; oppure
- 2) A e B sono atomi di carbonio, C è un atomo di azoto, D è un atomo di ossigeno, v e x sono uguali a 1, y e z sono uguali a 0; oppure

3) A, B e C sono atomi di carbonio, D è un atomo di ossigeno, azoto, zolfo o silicio, v, x e y sono uguali a 1 e z è uguale a 0 quando D è un atomo di ossigeno o zolfo, uguale a 1 quando D è un atomo di azoto e uguale a 2 quando D è un atomo di silicio;

quando u=2

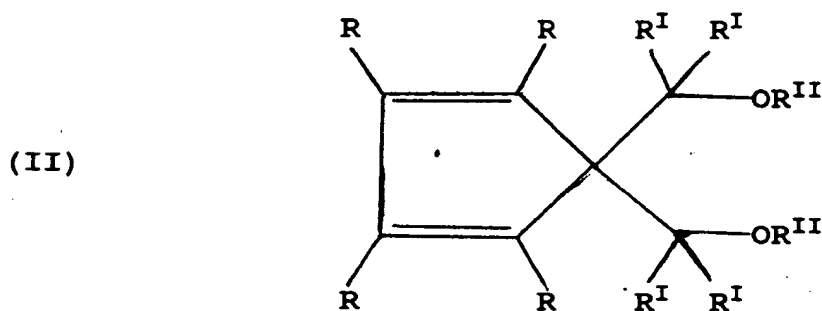
A, B e C sono atomi di carbonio, D rappresenta due atomi di carbonio legati tra loro da un singolo o doppio legame, v, x e y sono uguali a 1 e z è uguale a 1 quando la coppia di atomi di carbonio D è legata da un doppio legame e uguale a 2 quando la stessa è legata da un legame singolo;

i radicali R e R^I uguali o differenti, sono scelti nel gruppo consistente di idrogeno; alogeni; radicali alchilici, lineari o ramificati C₁-C₂₀; cicloalchilici C₃-C₂₀; arilici C₆-C₂₀; alchilarilici e arilalchilici C₇-C₂₀; i radicali R^{II}, uguali o differenti, sono scelti nel gruppo consistente di radicali alchilici, lineari o ramificati, C₁-C₂₀; cicloalchilici C₃-C₂₀; arilici C₆-C₂₀; alchilarilici e arilalchilici C₇-C₂₀, e due o più dei radicali R possono essere legati fra loro per formare strutture cicliche condensate sature o insature, eventualmente sostituite con radicali R^{III} scelti nel gruppo consistente di alogeni; radicali alchilici, lineari o ramificati, C₁-C₂₀; cicloalchilici C₃-C₂₀; arilici C₆-C₂₀; arilalchilici C₇-C₂₀ e alchilarilici C₇-C₂₀; dett



radicali da R a R^{III} eventualmente contenenti uno o più eteroatomi in sostituzione di atomi di carbonio, idrogeno o entrambi.

- 2) Il dietere di formula (I) in cui gli eteroatomi eventualmente presenti nei radicali da R a R^{III} sono scelti tra N, S, O, P, Si, Cl o F.
- 3) Il dietere secondo le rivendicazioni 1 e 2 compreso nella formula (II)



dove i radicali da R a R^{II} hanno il significato precedentemente definito per la formula (I).

- 4) Il dietere di rivendicazione 3 in cui radicali R sono legati tra di loro a formare una o più strutture cicliche condensate, eventualmente sostituite da radicali R^{III} .
- 5) Il dietere di rivendicazione 3 in cui le strutture cicliche condensate sono strutture benzeniche.
- 6) Il dietere secondo la rivendicazione 4 scelto tra:
 - 1,1-bis(metossimetil)-ciclopentadiene;
 - 1,1-bis(metossimetil)-2,3,4,5-tetrametilcilopentadiene;
 - 1,1-bis(metossimetil)-2,3,4,5-tetrafenilcilopentadiene;
 - 1,1-bis(metossimetil)indene;

GA

Alcorno 1974 S.M.

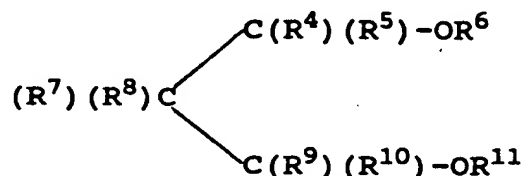
1,1-bis(metossimetil)-2,3-dimetilindene;
1,1-bis(metossimetil)-4,7-dimetilindene;
1,1-bis(metossimetil)-4-fenil-2-metilindene;
1,1-bis(metossimetil)-7-(3,3',3"-trifluoropropil) indene;
1,1-bis(metossimetil)-7-trimetilsililindene;
1,1-bis(metossimetil)-7-trifluorometilindene;
1,1-bis(metossimetil)-7-metilindene;
1,1-bis(metossimetil)-7-ciclopentilindene;
1,1-bis(metossimetil)-7-isopropilindene;
1,1-bis(metossimetil)-7-cicloesilindene;
1,1-bis(metossimetil)-7-t-butilindene;
1,1-bis(metossimetil)-7-t-butil-2-metilindene;
1,1-bis(metossimetil)-7-fenilindene;
1,1-bis(metossimetil)-2-fenilindene;
9,9-bis(metossimetil)fluorene;
9,9-bis(metossimetil)-2,3,6,7-tetrametilfluorene;
9,9-bis(metossimetil)-2,3,4,5,6,7-esafluorofluorene;
9,9-bis(metossimetil)-2,3-benzofluorene;
9,9-bis(metossimetil)-2,3,6,7-dibenzofluorene;
9,9-bis(metossimetil)-2,7-diisopropilfluorene;
9,9-bis(metossimetil)-1,8-diclorofluorene;
9,9-bis(metossimetil)-2,7-diciclopentilfluorene;
9,9-bis(metossimetil)-1,8-difluorofluorene;
9,9-bis(metossimetil)-1,2,3,4-tetraidrofluorene;
9,9-bis(metossimetil)-1,2,3,4,5,6,7,8-ottaidrofluorene;

9,9-bis(metossimetil)-4-t-butylfluorene;
 1,1-bis(α -metossilbenzil) indene;
 1,1-bis(1'-metossietil)-5,6-dicloroindene;
 9,9-bis(α -metossibenzil)fluorene;
 9,9-bis(1'-metossietil)fluorene;
 9-metossimetil-9-(1'-metossietil)-2,3,6,7-tetrafluorofluorene;
 9-metossimetil-9-pentossimetilfluorene;
 9-metossimetil-9-etossimetilfluorene;
 9-metossimetil-9-(1'-metossietil)-fluorene;
 9-metossimetil-9-[2-(2-metossipropil)]-fluorene.

7) Il dietero secondo la rivendicazione 1 scelto tra:

1,1-bis(metossimetil)benzonaftene;
 9,9-bis(metossimetil)-9,10-diidroantracene;
 9,9-bis(metossimetil)xantene;
 9,9-bis(metossimetil)-2,3,6,7-tetrametilxantene;

8) Un processo di sintesi di un dietero di formula (III)

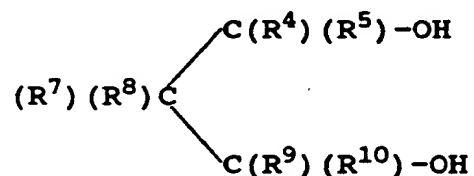


in cui i radicali R^7 e R^8 , uguali o differenti tra loro, rappresentano idrogeno o alchili C_1 - C_{20} lineari o ramificati, cicloalchili C_3 - C_{20} , arili C_6 - C_{20} , alchilarili C_7 - C_{20} o arilalchili C_7 - C_{20} ; i radicali R^4 , R^5 , R^9 e R^{10} , uguali o differenti tra loro, hanno gli stessi significati dei radi-

cali R^7 e R^8 ; i radicali R^6 e R^{11} hanno gli stessi significati dei radicali R^7 e R^8 ad eccezione dell'idrogeno; inoltre due o più radicali da R^4 a R^{10} possono essere legati per formare una struttura ciclica; detti radicali da R^4 a R^{11} eventualmente contenenti uno o più eteroatomi in sostituzione di atomi di carbonio o idrogeno o entrambi, scelti tra N, O, S, P, Si e alogeni;

detto processo comprendente le seguenti fasi:

a) miscelazione di un diolo di formula generale (IV)



in cui i radicali da R^4 a R^{10} hanno lo stesso significato indicato per la formula generale (III), con un composto scelto tra composti di formula generale (V) R^6X o di formula generale (VI) $R^{11}X$, in cui X rappresenta Cl, Br, I, $C_6H_5-SO_3$, $p-CH_3-C_6H_4-SO_3$ o CH_3SO_3 , o di formula generale (VII) $(R^6)_2SO_n$ o di formula generale (VIII) $(R^{11})_2SO_n$, in cui R^6 ed R^{11} hanno i significati menzionati per la formula generale (III) ed n è 3 o 4, o miscele dei suddetti composti, in un solvente sostanzialmente non reattivo verso i reagenti; e successivamente,

b) aggiunta di una base che sia sostanzialmente inerte verso i composti da (V) a (VIII) e che sia in grado di formare il derivato alcolato dal corrispondente diolo (IV)



- Q
- BREVETTO 170111 Art.1
- 9) Il processo di rivendicazione 8 per sintetizzare i dieteri di formula generale (I).
 - 10) Il processo di rivendicazione 8 in cui la base è scelta tra idruro di sodio e idrossido di sodio.
 - 11) Il processo di rivendicazione 8 in cui il solvente è scelto tra tetraidrofurano, dimetil solfossido, etere etilico, idrocarburi alifatici o aromatici e dimetilformammide.

Milano, 21 febbraio 1995.

p. HIMONT INCORPORATED

Il Mandatario

Gaetano Gavellini
Dr. Gaetano Gavellini

I, Elia HENDEL
residing at 16, via C. Crivelli, Milan - Italy -
do hereby solemnly and sincerely declare:

1. THAT I am thoroughly familiar with both the English and Italian languages, and

2. THAT the attached translation is a true translation into the English language of the certified copy of documents filed in the Italian Patent Office on FEBRUARY 21, 1995 - Italian Patent Application No. MI 95 A 000316

in the name of HIMONT INCORPORATED

I further declare that all statements made herein of my own knowledge are true, and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment or both under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the U.S. patent application or any patent issued therefrom.


(Elia Hendel)



MINISTRY OF INDUSTRY, COMMERCE AND HANDICRAFT

CENTRAL PATENT OFFICE

DEPARTMENT II

Stamp of the Ministry of Industry
Commerce and Handicraft

Authentication of a copy of documents referring to the
application for a patent of the industrial invention
No. MI95 A 000316

It is hereby declared that the attached
document is the true copy of the original
document filed together with the
above mentioned application for a
patent, the date of which result from
the enclosed filing minutes.

Rome, February 26, 1996

Signed by the Director

D.ssa Maria Luisa FOCA'

S E A L

MODEL A

**MINISTRY OF INDUSTRY, COMMERCE AND HANDICRAFT
CENTRAL PATENT OFFICE - Rome
Patent Application for industrial invention**

- A. **APPLICANT (I)**
 1) Name HIMONT INCORPORATED
 Residence Wilmington (Delaware) U.S.A. code
 2) Name
 Residence code
- B. **PROFESSIONAL REPRESENTATIVE BEFORE U.C.B.**
 Surname and name GAVERINI Gaetano
 Place of business HIMONT Italia S.r.l. fiscal code
 Street Rosellini No. 19 City Milan cap. 20124 (prov) Mi
- C. **POSTAL ADDRESS OF THE APPLICANT see the above address**
 Street No. City cap. (prov)
- D. **TITLE**
 "DIETHERS SUITABLE FOR USE IN THE PREPARATION OF ZIEGLER-NATTA CATALYSTS".
- E. **DESIGNATED INVENTORS**

| | |
|--------------|--------------|
| Surname Name | Surname Name |
| 1) | 3) |
| 2) | 4) |
- F. **PRIORITY**
 Country or organisation priority application number filing date encl. Y/N
 1)
 2)
- G. **RECOGNISED MICRO-ORGANISMS DEPOSITARY AUTHORITY**
- H. **Notes**

ENCLOSED DOCUMENTATION

- Doc. 1) 1 PROV n. pag. 26 Abstract with main drawing specification and claims (2 copies)
 Doc. 2) PROV n. tav. Drawing (compulsory if cited in the specification, 2 copies)
 Doc. 3) 0 RIS Letter of Appointment, ~~Declaration of Cooperation~~
 Doc. 4) 0 RIS Inventor's Consent
 Doc. 5) RIS Priority document and Italian translation
 Doc. 6) RIS Authorization or deed of Assignment
 Doc. 7) RIS Full name of the Applicant
 8) Receipt of payment Lit. 565.000.= date
 9) Revenue stamps for patent certificate
 Filled in on Feb. 21, 1995 Signature by the Applicant Gaetano GAVERINI
 Continues Yes/No No Signature
 Certified copy is required Yes/No Yes

U.P.I.C.A. of MILANO

code 15

Filing certificate Application No. MI 95 A 000316
 In 1995 the day 21 month February

I. NOTES

The Delegate signed

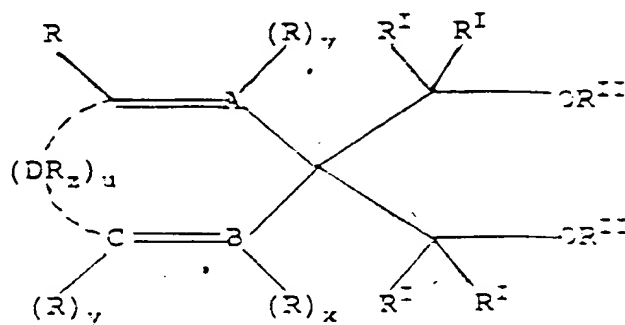
The Registrar
 for the Director
 M. CORTONESI

TITLE:

"DIETHERS SUITABLE FOR USE IN THE PREPARATION OF ZIEGLER-NATTA CATALYSTS"

ABSTRACT:

Diethers suitable for use in the preparation of Ziegler-Natta catalysts having the formula:



where A, B, C, and D are carbon atoms or heteroatoms, v, x, and y are 0 or 1; u and z are either 0, 1, or 2; the radicals R and R^I, equal or different, are H; halogens; linear or branched alkyl radicals; cycloalkyl, aryl, alkylaryl, and aralkyl radicals; the R^{II} radicals, equal or different, are linear or branched alkyl radicals; cycloalkyl, aryl, alkylaryl, and aralkyl radicals; at least two R radicals can be bonded to one another to form saturated or unsaturated condensed cyclic structures, optionally substituted with R^{III} radical selected from halogens; linear or branched alkyl radicals; cycloalkyl, aryl, alkylaryl, and aralkyl radicals; said radicals from R to R^{III} optionally containing at least one heteroatom.

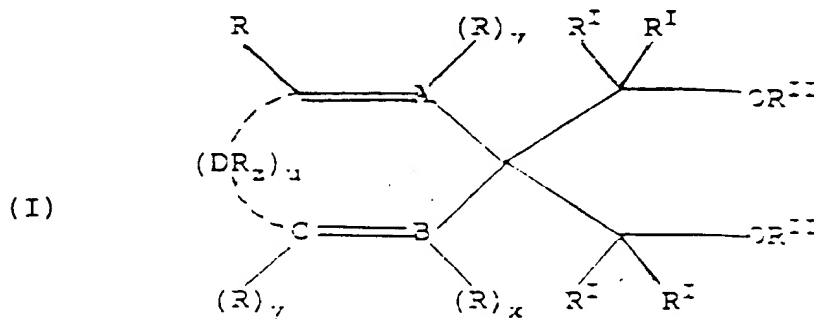
Description of industrial invention titled:

"DIETHERS SUITABLE FOR USE IN THE PREPARATION OF ZIEGLER-NATTA CATALYSTS", on behalf of HIMONT INCORPORATED, a corporation of the United States of America, with headquarters at 2801, Centerville Road - New Castle - Delaware, U.S.A.

The present invention concerns a new class of diethers and a new process for their synthesis.

The diethers of the present invention are particularly suited for the preparation of Ziegler-Natta catalysts to which they confer qualities far superior, in terms of balanced activity and stereospecificity in the (co)polymerization of olefins, to those that are obtained with the ethers known in the art. By olefins one refers in particular to the $\text{CH}_2=\text{CHR}$ compounds where R is hydrogen, or a $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkyl or aryl radical.

The diethers of the present invention have the following general formula (I)



where A, B, C, and D are carbon atoms or heteroatoms selected from the group consisting of N, O, and S; v, x, and y are 0 or 1; u and z are either 0, 1, or 2;

as long as when $u = 0$:

- i) A, B, and C are carbon atoms and v, x, and y are equal to 1; or
- ii) A is a nitrogen atom, B and C are carbon atoms, v is equal to 0, and x and y are equal to 1; or
- iii) A and B are nitrogen atoms, C is a carbon atom, v and x are equal to 0, and y is equal to 1; or
- iv) A and B are carbon atoms, C is a nitrogen atom, v and x are equal to 1, and y is equal to 0;

when $u = 1$:

- 1) A, B, C, and D are carbon atoms, v, x, and y are equal to 1, and z is equal to 2; or
- 2) A and B are carbon atoms, C is a nitrogen atom, D is an oxygen atom, v and x are equal to 1, y and z are equal to 0; or
- 3) A, B, and C are carbon atoms, D is an oxygen, nitrogen, sulfur, or silicon atom, v, x, and y are equal to 1, and z is equal to 0 when D is an oxygen or sulfur atom, equal to 1 when D is a nitrogen atom, and equal to 2 when D is a silicon atom;

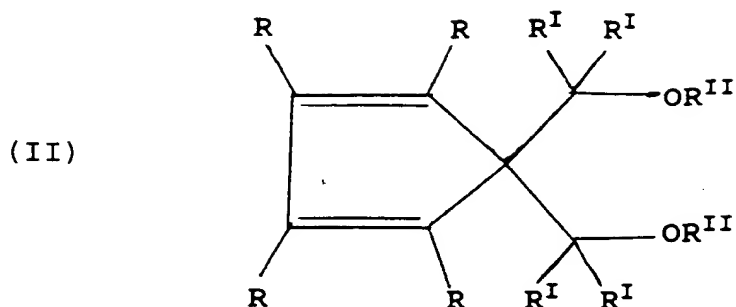
when $u = 2$:

A, B, and C are carbon atoms, D represents two carbon atoms bonded to each other by a single or double bond, v, x, and y are equal to 1, and z is equal to 1 when the couple of carbon atoms D is bonded by a double bond, and equal to 2 when said couple is bonded by a single bond; radicals R and R^I, equal or different, are selected from the group consisting of hydrogen; halogens, preferably Cl and F; C₁-C₂₀ alkyl radicals, linear or branched; C₃-C₂₀ cycloalkyl, C₆-C₂₀ aryl, C₇-C₂₀ alkylaryl and aralkyl radicals; the R^{II} radicals, equal or different, are selected from the group consisting of C₁-C₂₀ alkyl radicals, linear or branched; C₃-C₂₀ cycloalkyl, C₆-C₂₀ aryl, C₇-C₂₀ alkylaryl and aralkyl radicals, and two or more of the R radicals can be bonded to each other to form condensed cyclic structures, saturated or unsaturated, optionally substituted with R^{III} radicals selected from the group consisting of halogens, preferably Cl and F; C₁-C₂₀ alkyl radicals, linear or branched; C₃-C₂₀ cycloalkyl, C₆-C₂₀ aryl, C₇-C₂₀ alkylaryl and aralkyl radicals; said radicals from R to R^{III} optionally containing one or more heteroatoms as substitutes for the carbon or hydrogen atoms, or both.

The heteroatoms optionally present in the radicals from R to R^{III} are preferably selected from the group consisting of N, O, S, P, Si, and halogens, in particular Cl and F.

A more restricted class of the compounds of formula (I)

consists of the compounds of formula:



where the radicals from R to R^{II} have the meaning defined above for formula (I), including the preferred cases.

In particular, two or more of the R radicals can be bonded to each other to form one or more condensed cyclic structures, preferably benzenic, optionally substituted by R^{III} radicals having the meaning specified above for formula (I).

Specific examples of compounds comprised in formula (II) are:

- 1,1-bis(methoxymethyl)-cyclopentadiene;
- 1,1-bis(methoxymethyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadiene;
- 1,1-bis(methoxymethyl)-2,3,4,5-tetraphenylcyclopentadiene;
- 1,1-bis(methoxymethyl)-2,3,4,5-tetrafluorocyclopentadiene;
- 1,1-bis(methoxymethyl)-3,4-dicyclopentylcyclopentadiene;
- 1,1-bis(methoxymethyl)indene;
- 1,1-bis(methoxymethyl)-2,3-dimethylindene;

1,1-bis(methoxymethyl)-4,5,6,7-tetrahydroindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-2,3,6,7-tetrafluoroindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-4,7-dimethylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-3,6-dimethylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-4-phenylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-4-phenyl-2-methylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-4-cyclohexylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-7-(3,3',3"-trifluoropropyl)indene;
1,1-bis(methoxymethyl)-7-trimethylxylylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-7-trifluoromethylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-4,7-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydroindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-7-methylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-7-cyclopentylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-7-isopropylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-7-cyclohexylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-7-tert-butylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-7-tert-butyl-2-methylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-7-phenylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-2-phenylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-1H-benz[e]indene;
1,1-bis(methoxymethyl)-1H-2-methylbenz[e]indene;
9,9-bis(methoxymethyl)fluorene;
9,9-bis(methoxymethyl)-2,3,6,7-tetramethylfluorene;
9,9-bis(methoxymethyl)-2,3,4,5,6,7-hexafluorofluorene;

9,9-bis(methoxymethyl)-2,3-benzofluorene;
 9,9-bis(methoxymethyl)-2,3,6,7-dibenzofluorene;
 9,9-bis(methoxymethyl)-2,7-diisopropylfluorene;
 9,9-bis(methoxymethyl)-1,8-dichlorofluorene;
 9,9-bis(methoxymethyl)-2,7-dicyclopentylfluorene;
 9,9-bis(methoxymethyl)-1,8-difluorofluorene;
 9,9-bis(methoxymethyl)-1,2,3,4-tetrahydrofluorene;
 9,9-bis(methoxymethyl)-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydrofluorene;
 9,9-bis(methoxymethyl)-4-tert-butylfluorene;
 1,1-bis(1'-butoxyethyl)-cyclopentadiene;
 1,1-bis(1'-isopropoxy-propyl)cyclopentadiene;
 1-methoxymethyl-1-(1'-methoxyethyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadiene;
 1,1-bis(α -methoxybenzyl)indene;
 1,1-bis(phenoxyethyl)indene;
 1,1-bis(1'-methoxyethyl)-5,6-dichloroindene;
 1,1-bis(phenoxyethyl)-3,6-dicyclohexylindene;
 1-methoxymethyl-1-(1'-methoxyethyl)-7-tert-butylindene;
 1,1-bis[2-(2'-methoxypropyl)]-2-methylindene;
 3,3-bis(methoxymethyl)-3H-2-methylbenz[e]indene;
 9,9-bis(α -methoxybenzyl)fluorene;
 9,9-bis(1'-isopropoxy-butyl)-4,5-diphenylfluorene;
 9,9-bis(1'-methoxyethyl)fluorene;
 9-(methoxymethyl)-9-(1-methoxyethyl)-2,3,6,7-

tetrafluorofluorene;

9-methoxymethyl-9-pentoxymethylfluorene;

9-methoxymethyl-9-ethoxymethylfluorene;

9-methoxymethyl-9-(1'-methoxyethyl)-fluorene;

9-methoxymethyl-9-[2-(2-methoxypropyl)]-fluorene;

5,5-bis(methoxymethyl)-1,5-pyrindine;

5,5-bis(methoxymethyl)-6,7-dimethyl-1,5-pyrindine.

Other examples of 1,3-diethers comprised in formula (I) are:

1,1-bis(methoxymethyl)-2,5-cyclohexadiene;

1,1-bis(methoxymethyl)-benzonaphthene;

4,4-bis(methoxymethyl)-4H-cyclopenta[d,e,f]phenanthrene;

9,9-bis(methoxymethyl)-9-10-dihydroanthracene;

7,7-bis(methoxymethyl)-7H-benz[d,e]anthracene;

4,4-bis(methoxymethyl)-1-phenyl-1,4-dihydronaphthalene

5,5-bis(methoxymethyl)-1,3,6-cycloheptatriene;

5,5-bis(methoxymethyl)-10,11-dihydro-5H-dibenzo[a,d]cycloheptene;

5,5-bis(methoxymethyl)-5H-dibenzo[a,d]cycloheptene;

9,9-bis(methoxymethyl)xanthene;

9,9-bis(methoxymethyl)-2,3,6,7-tetramethylxanthene;

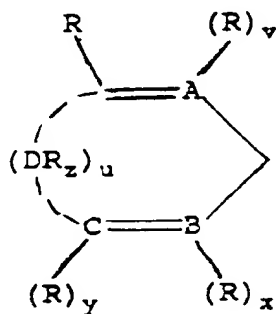
9,9-bis(methoxyisobutyl)thioxanthene;

4,4-bis(methoxymethyl)-1,4-pyran;

9,9-bis(methoxymethyl)-N-tert-butyl-9,10-dihydroacridine;

4,4-bis(methoxymethyl)-1,4-chromene;
 4,4-bis(methoxymethyl)-1,2,4-oxazine;
 1,1-bis-(methoxymethyl)benzo-2,3,1-oxazine;
 2,2-bis(methoxymethyl)-3,4,5-trifluoroisopyrrole;
 4,4-bis(1'-methoxyethyl)benzo-N-phenyl-1,4-dihydropyridene.

The diethers of the present invention can be synthesized in various ways. One of them consists of causing to react, in the presence of a base, a compound having the following formula:



where u , v , x , y , z , A , B , C , D , and the R radicals all have the same meaning indicated for general formula (I), with compounds $\text{XC(R}^{\text{I}})_2\text{-OR}^{\text{II}}$, where X represents Cl , Br , and I , and R^{I} and R^{II} have the same meaning indicated for the general formula (I). However, this way of synthesizing has the inconvenience of producing low yields.

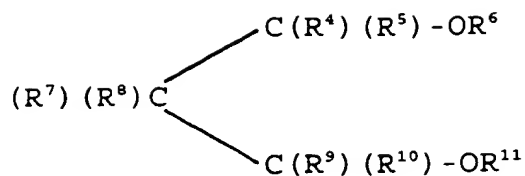
The diethers of the present invention can also be synthesized from the corresponding diols by way of an

etherification reaction as described, for example, in European patent applications EP-A-361493 and EP-A-487035, both filed on behalf of the Applicant. The etherification reaction described in said documents requires that one diol, or the corresponding alkaline alcoholate, is caused to react in a suitable organic solvent with an $R^{II}X$ compound, or a $(R^{II})_2SO_4$ compound, where R^{II} has the same meaning indicated for general formula (I), and X is Cl, Br, I, CH_3SO_3 , $\dot{C}_6H_5-SO_3$, or $p-CH_3-C_6H_4-SO_3$, in the presence of a base. According to the examples of said documents the etherification reaction is carried out by mixing the diol, or corresponding alkaline alcoholate, with the base in an organic solvent, and then adding the $R^{II}X$ or $(R^{II})_2SO_4$ compound. Optionally one can add base and $R^{II}X$ or $(R^{II})_2SO_4$ compound again.

This reaction produces yields that do not exceed 80%, and in some cases requires long synthesis periods.

Now has been found a synthesis process that allows one to obtain the diethers of the present invention with higher etherification yields. Also, less reaction time is needed for the etherification reaction. Said process can be used for the synthesis of the propane-1,3-diethers described in the above mentioned European patent application EP-A-361493.

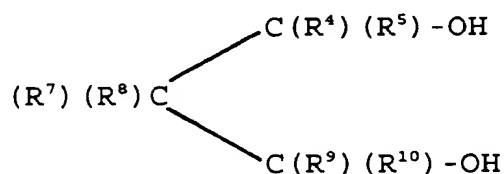
Another object of the present invention is the process for the synthesis of diethers of general formula (III)



where the R⁷ and R⁸ radicals, equal or different, represent hydrogen or C₁-C₂₀ alkyl radicals, linear or branched; C₃-C₂₀ cycloalkyl, C₆-C₂₀ aryl, C₇-C₂₀ alkylaryl and aralkyl radicals; the R⁴, R⁵, R⁹, and R¹⁰ radicals, equal or different, have the same meaning as the R⁷ and R⁸ radicals; the R⁶ and R¹¹ radicals have the same meaning as the R⁷ and R⁸ radicals except for the hydrogen; moreover, two or more radicals from R⁴ to R¹⁰ can be bonded to form a cyclic structure; said radicals from R⁴ to R¹¹ optionally containing one or more heteroatoms, as substitutes for one or more carbon or hydrogen atoms, or both, selected from N, O, S, P, Si and halogens, preferably Cl and F.

Said process comprises the following phases:

- a) mixing a diol of general formula (IV)



where the radicals from R⁴ to R¹⁰ all have the same meaning indicated for general formula (III), with a compound selected from the compounds of general formula (V) R⁶X, or general formula (VI) R¹¹X, where X represents Cl, Br, I, CH₃SO₃, C₆H₅-SO₃, or p-CH₃-C₆H₄-SO₃, or of general formula

(VII) $(R^6)_2SO_n$, or of general formula (VIII) $(R^{11})_2SO_n$, where R^6 and R^{11} have the meanings indicated for general formula (III), and n is 3 or 4, or mixtures of the above mentioned compounds, in a solvent which is basically nonreactive toward the reagents; and then

- b) adding a base which is substantially inert towards the compounds from (V) to (VIII), and is capable of forming the alcoholated derivative of the corresponding diol (IV).

Preferably, the above mentioned bases are selected from the bases of alkaline metals. Examples of bases that can be used in the process of the present invention are sodium hydride and sodium hydroxide. In the specific case where sodium hydroxide is used, the preferred solvent is the dimethyl sulfoxide.

Preferably the base is added gradually. For example one can introduce the base in a period of time ranging from 10 minutes to 4 hours.

Examples of solvents adequate for use in the process of the present invention are tetrahydrofuran, dimethyl sulfoxide, diethyl ether, aliphatic hydrocarbons, such as pentane, heptane, hexane, or aromatic hydrocarbons such as toluene and benzene, and dimethylformamide.

Specific operating conditions, such as temperature and

pressure, are not crucial for the reaction to occur; as a way of example the temperature can range from 0° to 100°C, and the operation can take place at ambient pressure.

It is preferable to carry out the above mentioned reaction by using quantities of components from (V) to (VIII) in excess with respect to the diol (IV). In particular, the diol/compounds (V)-(VIII) molar ratio is preferably comprised from 1:3 to 1:15.

Examples of synthesis of diols of formula (IV) are already known in literature; for example synthesis processes are described in European patent applications EP-A-361493 and EP-A-487035, both filed on behalf of the Applicant.

The diols corresponding to the diethers of formula (I) can be prepared according to various known synthesis processes, for example, by way of aldol condensation of the corresponding unsaturated cyclic compounds, such as fluorene, indene, cyclopentadiene, with proper aldehydes (see Acta Chemica Scandinavica 21, 1967, pp. 718-720, for example).

Examples of specific diols of the corresponding diethers of formula (I) and their related syntheses are already described in literature. For example, already known are the 9,9-bis(hydroxymethyl)fluorene (see Acta Chemica Scandinavica 21, 1967, pp. 718-720), the 9-hydroxymethyl-9-(α -nethyl)hydroxymethylfluorene (see Chemical Abstract, CAS

number: 101168-93-8), the 9-(α -methyl)hydroxymethyl-9-(α' -methyl)hydroxymethylfluorene (see Beilstein, registration number: 101594-61-0), and 9-(α -phenyl)hydroxymethyl-9-(α' -phenyl)hydroxymethylfluorene (see Beilstein, registration number: 103210-68-0).

The following examples are given in order to illustrate and not limit the present invention.

Synthesis of 9,9-bis(hydroxymethyl)fluorene

In a 500 mL flask, in anhydrous atmosphere, are introduced in order: 100 mL of dimethyl sulfoxide (DMSO) distilled on CaH, 8 g of paraformaldehyde (rendered anhydrous at ambient temperature and at a pressure of 2 torr for 8 hours), and 1.4 g of sodium ethylate dissolved in 6 mL of ethanol.

After having cooled the suspension with an ice bath (the melt temperature of the DMSO/EtOH mixture is 13°C), while maintaining the suspension under agitation, one adds, in a period of thirty seconds, 100 mL of a solution of 16 g of fluorene in DMSO.

After 3 minutes from the beginning of the addition of the solution of fluorene in DMSO, the reaction is stopped with 1.5 mL of HCl at 37%, and then it is diluted with 400 mL of water.

The mixture is saturated with NaCl, and the 9,9-bis(hydroxymethyl)fluorene is extracted with ethyl acetate. The organic phase is then rendered anhydrous with anhydrous

Na_2SO_4 and the solvent is flashed off. After crystallization by way of toluene one obtains 15.2 g of product (yield: 70%).

The ^1H -NMR spectrum in CDCl_3 , at 200 MHz and using TMS as internal standard, shows the following:

| | | |
|-----------|----------|------------------|
| 7.77 ppm, | douplet, | 2H aromatics |
| 7.62 ppm, | douplet, | 2H aromatics |
| 7.41 ppm, | triplet, | 2H aromatics |
| 7.32 ppm, | triplet, | 2H aromatics |
| 3.99 ppm, | douplet, | 4H CH_2 |
| 0.25 ppm, | triplet, | 2H OH. |

Example 1

Synthesis of 9,9-bis(methoxymethyl)fluorene

In a 100 mL flask are introduced, in nitrogen atmosphere, in order: 30 mL of tetrahydrofuran (THF), 11.3 g of 9,9-bis(hydroxymethyl)fluorene, and 31.1 mL of CH_3I .

While maintaining under agitation and operating at ambient temperature, one adds, in a period of 2 hours and 30 minutes, 4 g of NaH at 60% by weight in mineral oil, and the content is then allowed to react for 1 hour and 30 minutes.

By way of distillation one recovers the nonreacted CH_3I , and the remaining content is diluted with 100 mL of water; the resulting floating solid is filtered and dried under vacuum at 40°C . By way of ethanol crystallization one obtains 11.3 g of product (yield: 90%).

The ^1H -NMR spectrum in CDCl_3 , at 200 MHz and using TMS as internal standard, shows the following:

| | | |
|-----------|----------|--------------------|
| 7.75 ppm, | douplet, | 2H aromatics |
| 7.65 ppm, | douplet, | 2H aromatics |
| 7.39 ppm, | triplet, | 2H aromatics |
| 7.29 ppm, | triplet, | 2H aromatics |
| 3.64 ppm, | singlet, | 4H CH_2 |
| 3.35 ppm, | singlet, | 6H CH_3 . |

Comparative Example 1

Synthesis of 9,9-bis(methoxymethyl)fluorene

In a 250 mL flask are introduced 36 mL of NaOH at 50% water, 84 mL of toluene, 9.6 g of 9,9-bis(hydroxymethyl)fluorene, and 0.24 g of tetrabutylammonium hydrogen sulfate.

After heating to 40°C , 8 mL of CH_3I are added dropwise in a period of 1 hour; at the end of the addition the content is allowed to react for 4 hours at 40°C .

It is then cooled to ambient temperature, diluted with 40 mL of water, and the organic phase is then separated. The aqueous phase is extracted with toluene, then the toluene solutions put together are rendered anhydrous with anhydrous Na_2SO_4 and the solvent is flashed off. After crystallization by way of ethanol one obtains 3 g of product (yield: 28%).

Comparative Example 2

Synthesis of 9,9-bis(methoxymethyl)fluorene

(HM 5270 CA)

In a 250 mL flask are introduced, in anhydrous atmosphere, 100 mL of THF and 10 g of 9,9-bis(hydroxymethyl)fluorene. Operating at ambient temperature one adds, in small portions, 1.8 g of NaH at 60% by weight in mineral oil, in a period of 30 minutes, and immediately after 2.3 mL of CH_3I are added dropwise in a period of 30 minutes. The solution is allowed to react for 3 hours.

A second addition is then made consisting of 1.8 g of NaH and 2.3 mL of CH_3I in the same manner described above. After 3 hours of reaction the content is diluted with 300 mL of water and then the floating solid is separated and crystallized. One obtains 5.6 g of product (yield: 50%)

Polymerization Example

In a 500 mL cylindrical glass reactor equipped with a filtering barrier are introduced at 0°C 225 mL of TiCl_4 , and, while under agitation in a period of 15 minutes, 10.1 g (54 mmol) of microspheroidal $\text{MgCl}_2 \cdot 2.1 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ obtained as described below.

At the end of the addition, the temperature is brought to 70°C , and 9 mmol of 9,9-bis(hydroxymethyl)fluorene are introduced. The temperature is increased to 100°C and, after 2 hours, the TiCl_4 is removed by filtration. 200 mL of TiCl_4 and 9 mmol of 9,9-bis(hydroxymethyl)fluorene are added again; after 1 hour at 120°C the content is filtered again and another 200 mL of TiCl_4 are added, continuing the treatment at 120°C (HM 5270 CA)

for one more hour. Finally, the content is filtered and washed at 60°C with n-heptane until all chlorine ions disappear from the filtrate. The solid catalyst component obtained in this manner contains 3.5% by weight of Ti and 16.2% by weight of 9,9-bis(hydroxymethyl)fluorene.

The microspheroidal $\text{MgCl}_2 \cdot 2.1 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ is prepared as follows.

48 g of anhydrous MgCl_2 , 77 g of anhydrous $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, and 830 mL of kerosene are fed, in inert gas current and at ambient temperature, in a 2 liter reactor equipped with a turbine agitator and in-line mixer. The content is heated to 120°C while stirring thus forming the MgCl_2 alcohol adduct that melts and remains mixed with the dispersing agent. The nitrogen pressure inside the reactor is maintained at 15 atm. The in-line mixer of the reactor is heated and has an inside diameter of 1 mm, and is 3 meters long from one end of the heating jacket to the other.

Then the mixture is caused to flow through the pipe at a velocity of 7 m/sec ca.

At the exit of the pipe the dispersion is gathered in a 5 L flask, under agitation, containing 2.5 L of kerosene, and being externally cooled by way of a jacket maintained at an initial temperature of -40°C.

The final temperature of the emulsion is 0°C.

The spherical solid product that constituted the dispersed (HM 5270 CA)

phase of the emulsion is separated by way of settling and filtration, and washed with heptane and dried.

All these operations are carried out in an inert gas atmosphere.

130 g of $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in the form of spherical solid particles with a maximum diameter less than or equal to 50 micron is obtained.

The alcohol is removed from the product thus obtained at temperatures that gradually increase from 50°C to 100°C in nitrogen current until the alcohol content is reduced to 2.1 moles per mole of MgCl_2 .

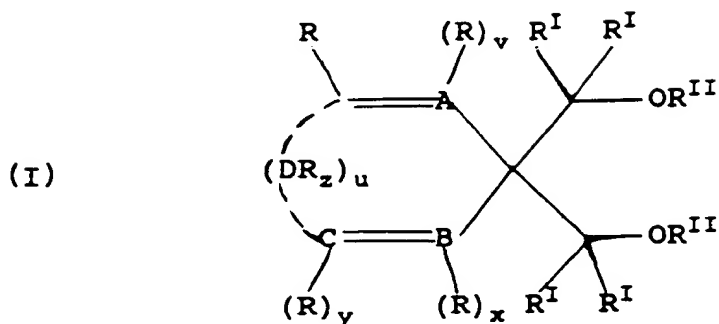
In a 4 liter reactor, previously purged with gaseous propylene at 70°C for 1 hour, are introduced at ambient temperature and in propylene current 70 mL of anhydrous n-hexane containing 7 mmoles of aluminum triethyl and 4 mg of the solid catalyst component prepared as described above. The reactor is closed, 1.7 NL of hydrogen and 1.2 kg of liquid propylene are introduced; the agitator is put in motion and the temperature is increased to 70°C in a period of 5 minutes. After 2 hours at 70°C, the agitation is interrupted, the nonpolymerized monomer is removed, and the content is cooled to ambient temperature.

380 g of polypropylene is discharged from the reactor, said polypropylene having a fraction insoluble in xylene at 25°C equal to 97.7%, and a melt index, measured according to (HM 5270 CA)

ASTM-D 1238, condition L, of 4,5 g/10 min. The polymer yield is 95,000 g of polypropylene/g of solid catalyst component.

CLAIMS

- 1) A diether having general formula (I)



where A, B, C, and D are carbon atoms or heteroatoms selected from the group consisting of N, O, and S; v, x, and y are 0 or 1; u and z are either 0, 1, or 2; as long as when u = 0:

- i) A, B, and C are carbon atoms and v, x, and y are equal to 1; or
- ii) A is a nitrogen atom, B and C are carbon atoms, v is equal to 0, and x and y are equal to 1; or
- iii) A and B are nitrogen atoms, C is a carbon atom, v and x are equal to 0, and y is equal to 1; or
- iv) A and B are carbon atoms, C is a nitrogen atom, v and x are equal to 1, and y is equal to 0;

when u = 1:

- 1) A, B, C, and D are carbon atoms, v, x, and y are equal to 1, and z is equal to 2; or
- 2) A and B are carbon atoms, C is a nitrogen atom, D is

an oxygen atom, v and x are equal to 1, y and z are equal to 0; or

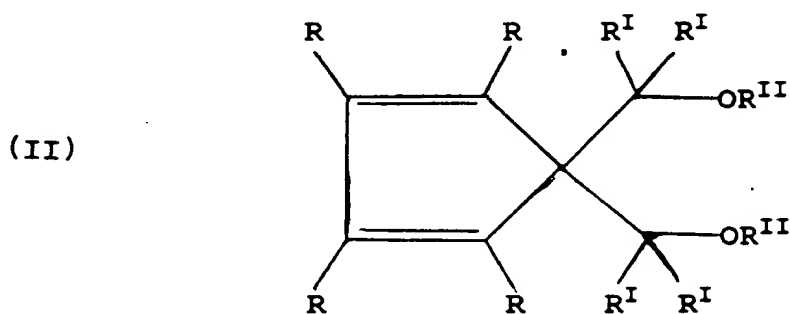
- 3) A, B, and C are carbon atoms, D is an oxygen, nitrogen, sulfur, or silicon atom, v, x, and y are equal to 1, and z is equal to 0 when D is an oxygen or sulfur atom, equal to 1 when D is a nitrogen atom, and equal to 2 when D is a silicon atom;

when u = 2:

A, B, and C are carbon atoms, D represents two carbon atoms bonded to each other by a single or double bond, v, x, and y are equal to 1, and z is equal to 1 when the couple of carbon atoms D is bonded by a double bond, and equal to 2 when said couple is bonded by a single bond; radicals R and R^I, equal or different, are selected from the group consisting of hydrogen; halogens, preferably Cl and F; C₁-C₂₀ alkyl radicals, linear or branched; C₃-C₂₀ cycloalkyl, C₆-C₂₀ aryl, C₇-C₂₀ alkylaryl and aralkyl radicals; the R^{II} radicals, equal or different, are selected from the group consisting of C₁-C₂₀ alkyl radicals, linear or branched; C₃-C₂₀ cycloalkyl, C₆-C₂₀ aryl; C₇-C₂₀ alkylaryl and aralkyl radicals, and two or more of the R radicals can be bonded to each other to form condensed cyclic structures, saturated or unsaturated, optionally substituted with R^{III} radicals selected from the group consisting of halogens,

preferably Cl and F; C₁-C₂₀ alkyl radicals, linear or branched; C₃-C₂₀ cycloalkyl, C₆-C₂₀ aryl, C₇-C₂₀ alkylaryl and aralkyl radicals; said radicals from R to R^{III} optionally containing one or more heteroatoms as substitutes for the carbon or hydrogen atoms, or both.

- 2) The diether of formula (I) where the heteroatoms optionally present in the radicals from R to R^{III} are selected from N, S, O, P, Si, Cl, or F.
- 3) The diether of claims 1 and 2 comprised in formula (II)



where the radicals from R to R^{II} have the meaning indicated previously for formula (I).

- 4) The diether of claim 3, where the R radicals are bonded to each other to form one or more condensed cyclic structures, optionally substituted by R^{III} radicals.
- 5) The diether of claim 3, where the condensed cyclic structures are benzenic structure.
- 6) The diether of claim 4 selected from:

(HM 5270 CA)

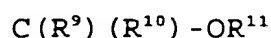
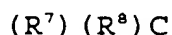
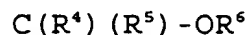
1,1-bis(methoxymethyl)-cyclopentadiene;
1,1-bis(methoxymethyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadiene;
1,1-bis(methoxymethyl)-2,3,4,5-tetraphenylcyclopentadiene;
1,1-bis(methoxymethyl)indene;
1,1-bis(methoxymethyl)-2,3-dimethylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-4,7-dimethylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-4-phenyl-2-methylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-7-(3,3',3"-trifluoropropyl)indene;
1,1-bis(methoxymethyl)-7-trimethylxylylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-7-trifluoromethylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-7-methylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-7-cyclopenthylylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-7-isopropylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-7-cyclohexylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-7-tert-butylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-7-tert-butyl-2-methylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-7-phenylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-2-phenylindene;
9,9-bis(methoxymethyl)fluorene;
9,9-bis(methoxymethyl)-2,3,6,7-tetramethylfluorene;
9,9-bis(methoxymethyl)-2,3,4,5,6,7-hexafluorofluorene;
9,9-bis(methoxymethyl)-2,3-benzofluorene;
9,9-bis(methoxymethyl)-2,3,6,7-dibenzofluorene;
9,9-bis(methoxymethyl)-2,7-diisopropylfluorene;
9,9-bis(methoxymethyl)-1,8-dichlorofluorene;

9,9-bis(methoxymethyl)-2,7-dicyclopentylfluorene;
 9,9-bis(methoxymethyl)-1,8-difluorofluorene;
 9,9-bis(methoxymethyl)-1,2,3,4-tetrahydrofluorene;
 9,9-bis(methoxymethyl)-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydrofluorene;
 9,9-bis(methoxymethyl)-4-tert-butylfluorene.
 1,1-bis(α -methoxybenzyl)indene;
 1,1-bis(1'-methoxyethyl)-5,6-dichloroindene;
 9,9-bis(α -methoxybenzyl)fluorene;
 9,9-bis(1'-methoxyethyl)fluorene;
 9-methoxymethyl-9-(1'-methoxyethyl)-2,3,6,7-tetrafluorofluorene;
 9-methoxymethyl-9-pentoxymethylfluorene;
 9-methoxymethyl-9-ethoxymethylfluorene;
 9-methoxymethyl-9-(1'-methoxyethyl)-fluorene;
 9-methoxymethyl-9-[2-(2-methoxypropyl)]-fluorene.

7) The diether of claim 1 selected from:

1,1-bis(methoxymethyl)benzonaphthene;
 9,9-bis(methoxymethyl)-9,10-dihydroanthracene;
 9,9-bis(methoxymethyl)xanthene;
 9,9-bis(methoxymethyl)-2,3,6,7-tetramethylxanthene.

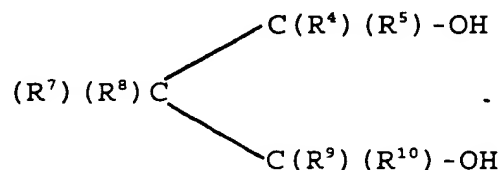
8) A synthesis process of a diether of formula (III)



where the R^7 and R^8 radicals, equal or different,

represent hydrogen or C₁-C₂₀ alkyl radicals, linear or branched; C₃-C₂₀ cycloalkyl, C₆-C₂₀ aryl, C₇-C₂₀ alkylaryl and aralkyl radicals; the R⁴, R⁵, R⁹, and R¹⁰ radicals, equal or different, have the same meaning as the radicals R⁷ and R⁸ radicals; the R⁶ and R¹¹ radicals have the same meaning as the R⁷ and R⁸ radicals except for the hydrogen; moreover, two or more radicals from R⁴ to R¹⁰ can be bonded to form a cyclic structure; said radicals from R⁴ to R¹¹ optionally containing one or more heteroatoms, as substitutes for one or more carbon or hydrogen atoms, or both, selected from N, O, S, P, Si and halogens; said process comprising the following phases:

a) mixing a diol of general formula (IV)



where the radicals from R⁴ to R¹⁰ all have the same meaning indicated for general formula (III), with a compound selected from the compounds of general formula (V) R⁶X, or general formula (VI) R¹¹X, where X represents Cl, Br, I, CH₃SO₃, C₆H₅-SO₃, or p-CH₃-C₆H₄-SO₃, or of general formula (VII) (R⁶)₂SO_n, or of general formula (VIII) (R¹¹)₂SO_n, where R⁶ and R¹¹ have the meanings indicated for general formula (III), and n is 3 or 4, or mixtures of the above mentioned

compounds, in a solvent which is basically nonreactive toward the reagents; and then

- b) adding a base which is substantially inert towards the compounds from (V) to (VIII), and is capable of forming the alcoholated derivative of the corresponding diol (IV).
- 9) The process of claim 8 for the synthesis of diethers of general formula (I).
- 10) The process of claim 8 where the base is selected from sodium hydride and sodium hydroxide.
- 11) The process of claim 8, where the solvent is selected from tetrahydrofurane, dimethyl sulfoxide, diethyl ether, aliphatic or aromatic hydrocarbons, and dimethylformamide.

Milan, February 21, 1995

for HIMONT INCORPORATED
The Mandatary

Dr. Gaetano Gaverini

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.